

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-090853

(43)Date of publication of application : 22.05.1985

(51)Int.Cl.

C03C 23/00
C03C 25/00
// C03B 37/023
G02B 6/00
G02B 6/10

(21)Application number : 58-197946

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE
NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 22.10.1983

(72)Inventor : NISHIMURA MASAO
ORIMO KATSUMI
KOKAYU MIKIO
YOSHIDA KAZUAKI
IINO AKIRA
NAKAHARA MOTOHIRO
INAGAKI NOBUO

(54) TREATMENT OF GLASS FOR OPTICAL FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the radiation resistance of quartz glass for an optical fiber by exposing the glass to an atmosphere contg. hydrogen to bond hydrogen only to defects in the glass and to introduce a proper number of OH groups.

CONSTITUTION: Glass for an optical fiber such as a molded body of quartz glass soot forming a porous glass base material for an optical fiber, a molded body of quartz glass forming a transparent glass base material for an optical fiber or a molded body of glass forming an optical fiber is exposed to an atmosphere contg. hydrogen to bond hydrogen only to defects in the glass and to introduce the irreducible minimum number of OH groups required. Thus, an optical fiber enduring a radiation environment is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-90853

⑬ Int. Cl.⁴

C 03 C 23/00
25/00

識別記号

庁内整理番号

8017-4G
8017-4G※

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバガラスの処理方法

⑯ 特 願 昭58-197946

⑰ 出 願 昭58(1983)10月22日

⑱ 発 明 者 西 村 真 雄 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内

⑲ 発 明 者 折 茂 勝 已 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内

⑳ 発 明 者 小 粥 幹 夫 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内

㉑ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

㉒ 出 願 人 日本電信電話公社

㉓ 代 理 人 弁理士 井 藤 誠

最終頁に続く

明細書の浄書(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称 光ファイバガラスの処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 石英系の光ファイバガラスを水素含有雰囲気中にさらして処理することを特徴とする光ファイバガラスの処理方法。

(2) 光ファイバ用の多孔質ガラス母材を構成している光ファイバガラスを所定雰囲気中にさらす特許請求の範囲第1項記載の光ファイバガラスの処理方法。

(3) 光ファイバ用の透明ガラス母材を構成している光ファイバガラスを所定雰囲気中にさらす特許請求の範囲第1項記載の光ファイバガラスの処理方法。

(4) 光ファイバを構成している光ファイバガラスを所定雰囲気中にさらす特許請求の範囲第1項記載の光ファイバガラスの処理方法。

(5) 水素含有雰囲気が室温よりも高い特許請求の範囲第1項ないし第4項いずれかに記載の

光ファイバガラスの処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は通信、画像伝送、エネルギー伝送などに用いられる光ファイバの製造技術に関し、特に耐放射線性に優れた光ファイバが得られるガラス処理方法に関する。

石英系ガラスをコアとする光ファイバが適用される分野の1つとして、原子力発電所内のような放射線環境下での用途が急増しつつある。

この理由として、通信用の場合は光ファイバの経路、細径、無誘導性が、イメージガイドやライトガイドの場合はその優れた低損失性が大きなメリットとなるためである。

特にイメージガイドの場合、従来多用されていた多成分系ガラスに比べ、石英系光ファイバは放射線照射による損失増がきわめて小さい利点を有しており、これの実用化が急速に広がっている。

しかしながら、γ線、中性子線、X線、電子線など、高エネルギーの放射線環境下では石英系

FPJ-C-215-0000-3E
02.2.26
SEARCH REPORT

光ファイバといえども放射線にともなう伝送損失増を免がれることができない。

この伝送損失の増加を少しでも抑制するため種々の検討がなされており、例えばコア中のOH基が多いものは上記損失増が比較的小さいとが、光ファイバの紡糸条件が上記損失の増加量に大きな影響をおよぼすことなどが既知の事項となっている。

このような検討結果から、例えば、コア中にOH基を数100ppm程度含有する、しかも最適の条件で紡糸された光ファイバが原子力分野での使用に耐え得ると考えられたが、放射線照射による損失増は依然として大きく、更なる特性の改善が必要となる。

殊に多孔質ガラス母材を水蒸気雰囲気中で透明ガラス化することにより、ガラス中にOH基を含有させる従来法の場合、ガラス中のOH基含有量を多くすることはできるが水蒸気雰囲気中においてガラスの結晶化が進行する弊害によりガラス失透が起こり、良質のガラスが得られないこ

とも判明している。

本発明はOH基を含有する石英系の光ファイバガラスにつき、より耐放射線性の優れた、しかも良質のガラスが得られる処理方法を新規に提供しようとするものである。

本発明の処理方法は、石英系のガラスを水素含有雰囲気中にさらして処理することを特徴としている。

以下、本発明方法の具体的実施例について説明する。

本発明における光ファイバガラスとは、光ファイバ用の多孔質ガラス母材粒径 $0.2\mu\text{m}$ 以下、比面積 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下を構成している石英系のガラスシート成形体、光ファイバ用の透明ガラス母材を構成している石英系のガラス成形体、光ファイバを構成しているガラス成形体などを含む総称であり、気相あるいは液相のガラス原料などは含まない。

上記光ファイバガラスに関して、これが多孔質ガラス母材であるとき、公知のVAD法、OVD

法、ゾルゲル法などによりつくられ、透明ガラス母材は、これら各法によりつくられた多孔質ガラス母材を透明ガラス化することにより、または公知のMCVD法、PCVD法により得られ、さらに光ファイバは透明ガラス母材を加熱延伸することにより得られる。

また、光ファイバガラスが上記母材段階にあるとき、ガラスパイプが必要に応じてジャケットされることがある。

最終製品としての光ファイバガラスは上記光ファイバであり、これにはモノコアをもつ単心型、マルチコアをもつ多心型などがある。

光ファイバのコアを構成するガラスは石英系であるが、そのクラッドに関しては石英系のほか、シリコンゴムや非素系樹脂のごとき低屈折率プラスチック材料からなるときもある。

用途別にいうと、上記光ファイバは通信用、イメージガイド用、ライトガイド用としてつくられる。

光ファイバのコアは純粋な SiO_2 であると、

放射線照射による損失増が小さく、好ましい。

コア中のOH基含有量は、 $1.3\mu\text{m}$ や $1.55\mu\text{m}$ などの長波長域で用いる場合、少ないことが好ましいが、 $0.85\mu\text{m}$ のごとき短波長域、あるいはイメージガイドのごとき可視光領域で用いるとき、コアがあらかじめ、ある程度のOH基を含有していると、耐放射線特性上、好結果を得ることが多い。

長波長域で用いる場合、OH基が必要以上多いと初期ロスが大きくなり、好ましくないが、本発明によれば、添加された水素が欠陥部のみと結合し、こうした必要最小限のOH基により耐放射線特性が改良できるので好ましい。

通信用光ファイバでは広帯域性を要求されることがあり、このような場合、コアF、Ge、PなどがドーブされたGI型屈折率分布のドーブ石英であつてもよい。

コアが上記ドーブ石英であるとき、石英系クラッドとしては純 SiO_2 でもよいが、コアの屈折率が SiO_2 と同程度もしくはそれ以下であ

ると、クラッドはF、Bなどがドーブされたドーブト石英が用いられる。

もちろん光ファイバはSI型の場合もあり、単一モード伝送型、多モード伝送型のいずれもが得られる。

上述の光ファイバガラスは H_2 含有雰囲気中にさらされ、これによりそのガラス中にOH基を含有することとなる。

この際の処理は、既述の説明から理解できるように、多孔質ガラス母材の段階、透明ガラス母材の段階、光ファイバの段階、光ファイバ紡糸工程と同期する段階など、任意1の段階で、または任意2以上の段階で、あるいはすべての段階で行なわれる。

また、コア用ガラスがクラッド用ガラスよりも先行して、あるいはクラッド用ガラスと別工程でつくられるような場合とか、クラッドがブラステック製である場合は、コア用ガラスのみが上記処理を受けることもある。

好ましい処理段階は光ファイバ形成後であり、

その理由は最終の欠陥部をOH基によつて埋めることができるからである。

イメージガイドの場合は、透明ガラス母材を一たん直径数 μm ～0.数 μm に加熱延伸し、これにより得られた細棒を数千～数万本引きそろえて熔融一体化し、さらにその一体化物を直径0.数 μm ～数 μm のファイバに加熱延伸する工程をとるのであり、このイメージガイドでは、上記細棒をつくっているとき、あるいはその細棒をつくった後、これを熔融一体化するまでの間に上記処理を行なうのも好ましい。

H_2 含有雰囲気中での処理温度は50℃以上であり、より高温であると処理時間が短縮でき、また、欠陥部へのOH基の結合が強固となるので好ましい。

光ファイバの段階では、1次被覆材料の劣化を防ぐ上で処理温度を100～250℃程度とするのがよく、透明ガラス母材、多孔質ガラス母材の段階では100～1600℃程度の処理温度が選ばれる。

また、透明ガラス母材の処理時ではこれを延伸し得る温度(例えば2000～2100℃)での処理も可能であり、多孔質ガラス母材の処理ではこれを焼結し得るまでの処理温度が好ましい。

本発明において、光ファイバガラスを H_2 含有雰囲気中にさらして処理するとき、例えばその処理温度が室温であると、 H_2 が光ファイバガラス中に入るだけでOH基は生成されがたい。

したがってその処理温度を室温よりも高くすることが大切である。

比較的低温にて光ファイバガラスを H_2 と接触させ、これによりその H_2 を光ファイバガラス中に含浸させた後、該ガラスを高温に加熱することもある。

H_2 含有雰囲気における水素分圧、全圧はいずれも高いほど拡散が速く、処理時間も短縮できる。

H_2 含有雰囲気は、 H_2 単独か、または H_2 と不活性ガス(He、Ar、Ne)との混合ガスにより形

成される。

また、光ファイバガラスに分子構造上の欠陥が多くあると都合よい場合があり、このような場合は H_2 処理前の透明ガラス母材を加熱延伸するとか、放射線照射するなどして上記欠陥を増加させる。

なお、前記光ファイバガラスの原料は $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ のようなハロゲン化物、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Ge(OCH_3)_4$ のような有機金属化合物である。

つぎに本発明の具体例とその比較例について説明する。

具体例1

VAD法により、純粋 SiO_2 からなる外径60 μm 、長さ500 μm の多孔質ガラス母材をつくり、該母材を、リング状のヒータを備えた電気炉中へ降下させながら透明ガラス化した。

このときの温度は1450℃とし、雰囲気はHe95.0%、 H_2 5%とし、母材降下速度は6 $\mu\text{m}/\text{min}$ とした。

これにより得られた透明ガラス母材は透明度

がきわめて高いものであった。

また、この透明ガラス母材中のOH基は波長2.7 μm の吸光度測定により約1000 ppmと多く含有していることがわかった。

具体例2

VAD法により、純粋SiO₂からなるコア用多孔質母材をつくり、これを常法により透明ガラス化する一方、MCVD法により、BおよびFをドーブしたドーブ石英を石英管の外周に堆積させてクラッド用ガラスをつくり、この石英管を上記コア用透明ガラス母材の外周にジャケットした後、当該母材を紡糸するとともに1次コートしてコア直径50 μm 、外径125 μm 、シリコーンゴムによる被覆外径400 μm の光ファイバを得た。

この光ファイバは比屈折率差0.6%、コア中のOH基含有量1 ppm以下であった。

つぎに上記光ファイバを200℃、1 Kg/cm²

の水素雰囲気中にて5時間処理した。

その後、上記光ファイバにr線(60Co⁶⁰、10⁴

rad/hr)を照射したところ、1時間後の損失増は12 dB/kmであった(使用波長1.3 μm)。

比較例

具体例2と同様の光ファイバをつくり、これをH₂処理することなく上記と同様の放射線照射を行なったところ、1時間後の損失増が34 dB/kmにもなつてしまった。

以上説明した通り、本発明の処理方法によれば、光ファイバガラス中に充分かつ効果的にOH基を含有させることができ、これにより光ファイバガラスの耐放射線性を満足させ得るとともに失透などのない良質の光ファイバガラスにすることができる。

殊に本発明では、水素が石英ガラス中へ拡散していき、これが該ガラス中のGなどの欠陥部と結合してOH基を形成し、これによりその欠陥部が消去されるため、光ファイバガラスの優れた耐放射線性が得られると考えられる。

特許出願人
代理人 弁理士 井 原 誠

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁴
// C 03 B 37/023
G 02 B 6/00
6/10

識別記号 庁内整理番号
6602-4G
7370-2H
7370-2H

⑦発明者	吉田 和昭	市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内
⑦発明者	飯野 顕	市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線製造所内
⑦発明者	中原 基博	茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内
⑦発明者	稲垣 伸夫	茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

手続補正書(方 稿)

昭和59年2月10日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭58-197946

2. 発明の名称 光ファイバガラスの処理方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

古河電気工業株式会社

4. 代理人 宇100

住 所 東京都千代田区有楽町1丁目6番6号 小谷ビル

TEL (580) 6812・(591) 6813

氏 名 (9043) 井理士 斎 藤

5. 補正命令の日付 昭和59年1月31日

6. 補正の対象

明細書全文、委任状。

7. 補正の内容

別紙の通り、委任状、タイプ淨書した明細書
全文(内容に変更なし)を提出します。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.